

PF-611

PO. 5/10/83

7/10/83

CIC

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—58057

⑪ Int. Cl.³
A 61 M 1/03
5/00

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
6408—4C
6829—4C

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 医療容器用栓体

⑮ 特 願 昭56—157278

⑯ 出 願 昭56(1981)10月2日

⑰ 発 明 者 笠井正秋
座間市相模が丘2丁目42番12号

⑱ 発 明 者 市川俊二

調布市染地2丁目9番7号

⑲ 出 願 人 テルモ株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番
1号

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

明細書の注(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

医療容器用栓体

2. 特許請求の範囲

(1) 医療容器を口部において気密に閉塞するための栓体であって、フタル系ゴム30ないし80重量%および熱可塑性エラストマー70ないし20重量%含有する配合物よりなる射出成形可能な重合体系材料で形成されたことを特徴とする医療容器用栓体。

(2) フタル系ゴムがポリイソブチレン、フタルゴムおよびハロゲン化フタルゴムよりなる群の中から選ばれたものである特許請求の範囲第1項記載の栓体。

(3) 熱可塑性エラストマーがポリエステルエラストマーおよびポリオレフィンエラストマーよりなる群の中から選ばれたものである特許請求の範囲第1項または第2項記載の栓体。

(4) 重合体系材料が30%までの成形性改良用ポリオレフィンを含有する特許請求の範囲第

1項ないし第3項のいずれかに記載の栓体。

(5) 成形性改良用ポリオレフィンがポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-アクリル酸エチル共重合体およびエチレン-酢酸ビニル共重合体よりなる群の中から選ばれたものである特許請求の範囲第4項記載の栓体。

(6) 重合体系材料が充てん材を該充てん材の重量と配合物重量の合計重量の80%までの割合で含有する特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の栓体。

(7) 充てん材がカーボンブラック、クレイ、タルクおよびホワイトカーボンよりなる群の中から選ばれたものである特許請求の範囲第6項記載の栓体。

3. 発明の詳細な説明

1 発明の背景

技術分野

この発明は医療容器を口部において気密に閉塞するための医療容器用栓体に関する。

先行技術および問題点

真空採血管や薬液ビンのような医療容器はその内部減圧度を維持するため、あるいは内容物を外部雰囲気から遮断するために、口部において栓体によって気密に閉塞されている。従来、この種の医療容器を気密に封止するための栓体として、加硫ブチルゴムが一般に使用されている。加硫ブチルゴムはその有するゴム弾性のために気密封止に優れている。

しかしながら、加硫ブチルゴムは硬質、加硫促進剤等の添加剤を含有するため、医療容器の内容物と接触した際にこれら添加剤が血液中に溶出することがあり、血液の分析に支障をきたすことがあった。この添加剤の溶出の問題は薬液ビンを閉塞する場合にも生じている。そのため、一般には薬液と接触するゴム栓の表面をプラスチックで被覆して、ゴムに含まれる添加剤がオートクレーブ滅菌時に薬液へ移行することを防止していた。これに加えて、従来の加硫ブチルゴム製栓体は血液と接すると、血餅が栓体に付着しこれも血液の正確な分析・検査に妨

さらに、重合体系材料が30重量%までの成形性改良用ポリオレフィン含有すると、成形が容易となる。通常、この成形性改良用ポリオレフィンはポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-アクリル酸エチル共重合体およびエチレン-酢酸ビニル共重合体よりなる群の中から選ばれる。

さらにまた、重合体系材料が充てん材を該充てん材重量と配合物重量の合計重量の80%までの割合で含有すると好ましい。この充てん材は、一般に、カーボンブラック、クレー、タルクおよびホワイトカーボンよりなる群の中から選ばれる。

II 発明の具体的説明

本発明者らは医療容器用栓体に適した材料すなわち、ゴム弾性を示し、溶出する恐れのある添加剤を含まず、ガスバリアー性の満足できる材料について種々検討した結果、ブチル系ゴムに熱可塑性エラストマーを所定の割合で配合したものが所期の性能を発揮できることを見出し、

害を与えていた。

III 発明の目的

したがって、この発明の目的は上記従来の問題点を解決し、ゴム状弾性を示すとともに溶出する恐れのある添加剤を含まず、針刺通後の再シール性が良好で、しかも熱可塑性を示す医療容器用栓体を提供することにある。

この発明によれば、医療容器を口部において気密に閉塞するための栓体であって、ブチル系ゴム30ないし80重量%および熱可塑性エラストマー70ないし20重量%含有する配合物よりなる射出成形可能な重合体系材料で形成されたことを特徴とする医療容器用栓体が提供される。

一般に、ブチル系ゴムはポリイソブチレン、ブチルゴムおよびヘロゲン化ブチルゴムよりなる群の中から選ばれる。また、熱可塑性エラストマーは、普通、ポリエステルエラストマーおよびポリオレフィンエラストマーよりなる群の中から選ばれる。

この発明を完成するに至った。

すなわち、この発明の栓体は、基本的には、ブチル系ゴム30ないし80重量%および熱可塑性エラストマー70ないし20重量%よりなる配合物で形成される。ブチル系ゴムはもっぱらガスバリアー性を付与するもので、その割合が30重量%未満であると、医療容器用栓体として満足できるガスバリアー性を有する栓体を提供し得ない。この未加硫のブチル系ゴムは単独では圧縮永久歪が比較的大きく、かつ反撥弾性および硬度が小さいため、使用中に永久変形することはいうまでもない。したがって、これ単独では医療容器を気密に閉塞する栓体としての機能を果さなくなる。そこで、この発明ではこれを改善するために熱可塑性エラストマーを配合しているが、ブチル系ゴムの割合が80重量%を超えると、熱可塑性エラストマーの配合効果が得られない。したがって、熱可塑性エラストマーの割合は70ないし20重量%となる。

この発明に用いられるブチル系ゴムの例を挙

げると、ポリイソブチレン例えば粘度平均分子量150000~200000好ましくは80000~150000のもの(エッソ化学社からビタネックスMML-100およびMML-140という商品名で入手できる)、ブチルゴム例えばムーニー粘度 ML_{1+10} (100℃)が20~100好ましくは40~70で不飽和分が0.3~3.0モル%好ましくは0.7~1.5モル%のもの(エッソ化学社からエッソブチル065および365という商品名で、またポリサー社からポリサーブチル100および402という商品名で入手できる)、およびヘロゲン化ブチル例えばムーニー粘度 ML_{1+10} (100℃)が20~100好ましくは40~70、不飽和分が0.1~3.0モル%好ましくは0.7~2.0%そしてヘロゲン含有率が0.5~3.0重量%のもの(エッソ化学社からクロロブチル1066という商品名で、またポリサー社からプロモブチルMXZという商品名で入手できる)である。

また、熱可塑性エラストマーの例を挙げると、ポリエステルエラストマー例えばJIS K6301に

る反発弾性率30%以上で融点220℃以下のもの(東レ社から東レポリエステルエラストマータイプ8およびタイプHという商品名で、また東洋紡社からメルブレンP-150BおよびP-150Mという商品名で入手できる)、ポリオレフィンエラストマー例えばムーニー粘度 ML_{1+10} (100℃)が30~95好ましくは40~80であるエチレン-プロピレン共重合体ゴムおよびエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体およびJIS K6301にによる圧縮永久歪(70℃×22時間)が30~98%好ましくは30~60%である部分架橋エチレン-プロピレンゴム、プロピレングラフトエチレン-プロピレンゴムおよびイソブチレングラフトポリエチレン(住友化学社からエスブレン301および505という商品名で、三菱油化社からサーモラン3600という商品名で、さらに三井石油化学社からミラストマー5285という商品名で入手できる)、さらには888系エラストマーやポリアミド系エラストマーがある。

上記ブチル系ゴムと熱可塑性エラストマーとの配合物においてブチル系ゴムの割合は50ないし70重量%であるのが好ましい。

上記配合物はそれだけでもこの発明の検体を形成することができるが、その成形性特に射出成形性を改良するために所定のポリオレフィンをさらに配合することが好ましい。この成形性改良用ポリオレフィンとしては、ASTM D1238によるメルトインデックス(5/10分)が0.5~200であるポリプロピレン(例えば、出光石油化学社製出光ポリプロJ-400M)、ポリエチレン(例えば、三菱油化製ユカロンLK-30)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(例えば、日本ユニカー社製NVCコポリマーDPDJ-9169)およびエチレン-酢酸ビニル共重合体(例えば、東洋曹達社製ウルトラセンUE 633)がある。この成形性改良用ポリオレフィンはその重量と前記配合物重量との合計の30%まで好ましくは10~20%の割合で配合される。

以上の組成の重合体系材料は、さらに、カー

ボンブラック(例えば、旭カーボン社製旭カーボン#55)、クレー(例えばサウスイースタンクレー社製クラウンクレー、白石カルシウム社製ヘッドトップクレー)、タルク、ホワイトカーボン(例えば、徳山曹達社製ファインシール)等の充てん材を含んでいてもよい。この充てん材はその重量と前記配合物重量との合計の80%まで、好ましくは20~40%の割合で配合される。この充てん材は検体の強度を増すとともにガスバリアー性も向上させるという効果を示す。

以上述べた重合体系材料を用いてこの発明の医療容器用検体を形成するには、各成分を例えばバンバリーミキサーを用いて150~250℃好ましくは170~190℃で混練しペレット化し、120~250℃好ましくは200~220℃で射出成形する。こうして射出成形された検体は例えば第1図に示すように、テーパ状先端面10aを持つ円柱状胴部10とこれよりも径の大きな頸部12を有する。頸部12の頂面および胴部10の底面にはそれぞれ向き合って延びる凹部

14および16が形成されており、例えば採血針の刺通を容易にすべく肉薄部12aを構成している。また、胴部10の頭部12近傍には環状溝18が形成されていて、容器内に該栓体を押し込んだとき、該容器内圧力によって該栓体が容器から抜け落ちるのを防止している。第2図に示す栓体は環状溝20が、頭部12が胴部10より突出する部分の下面内に設けられている以外は第1図に示す栓体と同様の構成であり、同一部分は同一符号で示してある。環状溝20によって、栓体が容器内部へ落下するのを防ぐことができる。また、第3図に示すものは、いわゆるバイヤル栓と呼ばれるもので、第1図に示す栓体よりも全体が平たく、また頭部12が逆テーパ状の外周面12bを持っていることを除けば第1図と同様の構成である。

なお、栓体を形成後、これに γ 線を照射することによって強度特性を向上させることができる。

以下、この発明の栓体の重合体系材料の物性

を示す試験例を示す。

試験例 1

下記表1に示す成分をバンパリーミキサーを用い190℃で10分間混練し、成形材料を得た。これら成形材料につき第9改正日本薬局方の輪液用ゴム栓試験法に準じておこなった試験結果を表2に、そして物性試験結果を表3に示す。

表 1

| 試料 | 成 分 | 重量部 |
|----|-------------------------------|-----|
| 1 | ビスチネックス MML - 100 | 60 |
| | ポリエステルエラストマー-ペルブレンP - 150M | 20 |
| | エチレン-アクリル酸エチル共重合体 DPOJ - 9169 | 20 |
| 2 | ビスチネックス MML - 100 | 40 |
| | ペルブレンP - 150M | 20 |
| | サーモラン 3600 | 20 |
| | タルク | 20 |
| 3 | ビスチネックス MML - 140 | 40 |
| | ペルブレン P - 150M | 20 |
| | サーモラン 3600 | 5 |
| | タルク | 20 |
| | DPOJ - 9169 | 15 |
| 4 | ポリサチプロモブチルX2 | 60 |
| | ペルブレン P - 150M | 20 |
| | DPOJ - 9169 | 20 |

なお、試料4については成形後 60°C 、 γ 線3.5 Mrad 照射した。

表 2

| 試験項目 | 本 発 明 | | | | 従来例 |
|------------------------------------|-------|------|------|------|------|
| | 試料1 | 試料2 | 試料3 | 試料4 | |
| ΔpH | 0.23 | 0.35 | 0.13 | 0.23 | 1.30 |
| $\Delta\text{pH}/\text{時間}$ 酸消費 | 0.50 | 0.48 | 0.65 | 0.38 | 6.50 |
| 泡立ち | 1分以内 | 1分以内 | 1分以内 | 1分以内 | 3分以内 |
| 紫外線吸収 | 0.04 | 0.08 | 0.23 | 0.18 | 1.82 |
| 質 金 属 | Zn | ND* | ND* | ND* | 0.81 |
| | Pb | ND* | ND* | ND* | ND* |
| | Cd | ND* | ND* | ND* | ND* |
| 性 状 | 99.6 | 99.7 | 99.8 | 99.6 | 99.5 |

*NDは検出限界以下を示す。

表 3

| 試験項目 | 試 料 | | | | 測定方法 |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| 100%モジュラス(kg/cm ²) | 100 | 110 | 115 | 120 | JISK301 |
| 伸び(%) | 720 | 650 | 630 | 500 | ・ |
| 引張強度(kg/cm ²) | 130 | 150 | 120 | 510 | ・ |
| 永久伸び(%) | 52 | 65 | 63 | 11 | (1) |
| ガスバリア性 | 190 | 170 | 180 | 210 | (2) |

(1) 100%伸張し10分間保持し、10分後に20℃で測定。

(2) 500 μm のフィルムとして測定
($\text{mL}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間1気圧)

なお、この発明の栓体は第4図に示すようないわゆる真空採血管に用いて好適である。第4図において、内部が所定量の血液を吸引し得る程度に減圧された採血管22は例えば第1図に示すような栓体21によって気密に閉塞され、

その内部減圧度が保持されている。

N 発明の具体的効果

以上述べたこの発明の医療容器用栓体はゴム状弾性を示すので長期にわたって良好にその閉塞機能を発揮するとともに針を刺通した後の再シール性（刺通孔のシール性）も問題がない。また、溶出の恐れのある添加剤を含んでおらず安全性や内容物の正確な分析という点で従来のものよりも優れている。また、この発明の栓体はガスバリー性にも問題はなく、容器物を変質させないとともに特に真空採血管にあってはその内部減圧度を比較的長期に渡って維持できる。

また、この発明の栓体は射出成形可能な材料で形成されているので、従来のように成形前は可塑性、成形後は弾性を示すものに比べて、成形前と成形後において物性が同じであり、所望物性の栓体を所望の材料を選択することにより容易に得られる。さらに、この栓体は加硫していないので、ランナー、スプルーの再使用が可能

であり、また焼却せずに再生利用ができるとともに射出成形できる点で従来の加硫工程を含むものに比べて成形時間が大幅に短縮され、成型性もよいので大量生産に適している。

また、この発明の栓体は耐熱性があり、輸送・保管中の温度に充分耐えるとともに、 γ 線滅菌にも耐える。さらに、加硫していないことから、たとえ焼却しても亜硫酸ガスの発生もなく、かつ亜鉛等の金属を含まないのでその溶出もない。

4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第3図はそれぞれこの発明に従う医療容器用栓体の一部断面側面図、第4図はこの発明の栓体を用いた真空採血管を示す断面図。

10…胴部、12…頭部、14、16…凹部、18、20…環状溝、22…採血管、21…栓体。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

手 続 補 正 書

昭和 57. 1 月 22 日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

特願昭 56-157278 号

2. 発明の名称

医療容器用栓体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

テ ル モ 株 式 会 社

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目2番5号 第17番ビル
〒105 電話 03 (502) 3181 (大代表)

氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦



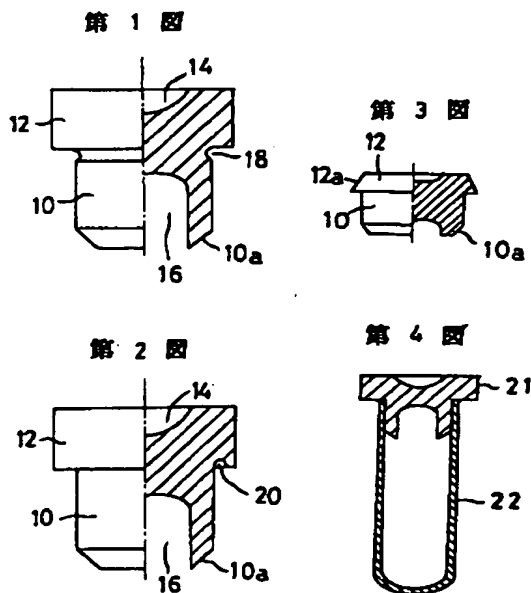
5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書全文

7. 補正の内容

明細書の7頁（内容に変更なし）



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 157178 号 (特開 昭 58- 58057 号, 昭和 58 年 4 月 6 日 発行 公開特許公報 58- 581 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 1 (2)

| Int. Cl. 1 | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|------------|------|---------|
| A61J 1/00 | | 7132-4C |

手 続 補 正 書

昭和 60.2.20 日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

特願 昭 56- 157278 号

2. 発明の名称

医療器具用栓体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

テルモ株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目20番5号 第17条ビ
子 105 電話 03 (502) 3181 (大代表)

氏名 (5847) 弁護士 鈴 江 武 彦

5. 通知書発送の日付

昭和 59 年 1 月 20 日

6. 補正の対象

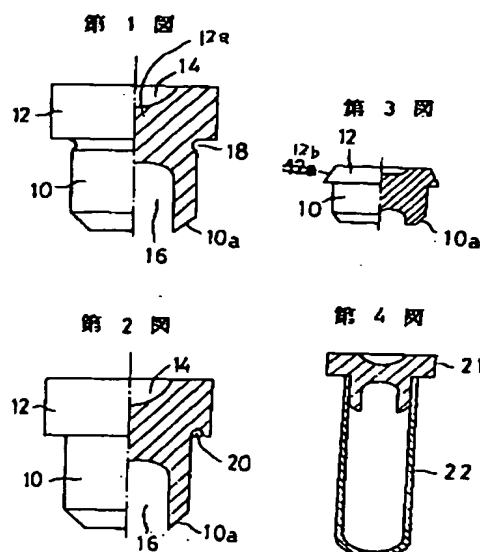
図 面



7. 補正の内容

(1) 図面第1図中、添付~~書~~第1図に未記して示す如く符号「12a」を引出し線とともに追加する。

(2) 図面第3図中符号「12a」を添付~~書~~第3図に未記して示す如く「12b」と訂正する。



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-327760

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

A61L 33/00
A61F 2/02

(21)Application number : 05-145486

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1993

(72)Inventor : ITO TETSUO
NINOMIYA TOSHIYUKI
YASUDA KENJI

(54) ANTITHROMBOTIC MEDICAL EQUIPMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To maintain an excellent antithrombotic property over a long period of time by executing plasma polymn. by using hydrocarbon and/or hydrocarbon halide having the number of carbon atoms of specific values and oxygen and/or oxygen compd. on the surface of a high-molecular material, thereby forming a thin film thereon.

CONSTITUTION: A thin film is formed on the surface of the high-molecular material by executing the plasma polymn. by using 1 to 10C hydrocarbon and/or hydrocarbon halide and the oxygen and/or oxygen compd. This antithrombotic medical equipment not only has good affinity and adaptability to the biotissues but is capable of maintaining the excellent antithrombotic property as well over a long period of time. Then, the medical equipment is used in contact with blood and is extremely useful as various kinds of artificial kidneys, medical equipment, etc., for which the antithrombotic property is required.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office